

優先権主張

出願日 ドイツ国

出願日 1970年11月14日
(P2056178.8)

特許願

(特許法第38条たゞしの規定による特許出願)
昭和46年11月12日

特許庁長官 井土武久殿

1. 発明の名称 改善された加工特性を有するトランス
-1, ジーポリベンテナマーの製造方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者

住所(氏名) ドイツ国、レーフエルクーゼン、ハイドン
ストラーゼ、31

氏名 ディーテル・メールテンス

4. 特許出願人

(ほか2名)

住所(氏名) ドイツ国レーフエルクーゼン(番地無し)

名称(氏名) フアルベンフアブリケン、バイエル、アクチエン
ゲゼルシャフト

国籍 ドイツ国 代表者 ヨーゼフ・シュトックハウゼン

5. 代理人

住所 東京都港区芝西久保明舟町15番地(虎の門電気ビル
(電話 03(502) 1476(代表))

氏名 弁理士(4013)江崎光好



明細書

1. 発明の名称 改善された加工特性を有するトランス-1, ジーポリベンテナマーの
製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少くとも1種のタンクスチタン化合物および
少なくとも1種の有機アルミニウム化合物を含む
触媒を用いて、炭化水素溶媒中に溶解された
シクロオレフィンを重合する、トランスポリ
アルケナマーの製造方法において、塩化水素の
存在下に塩化水素対タンクスチタンのモル
比を0.1:1ないし1.0:1として重合を行
なうことを特徴とする前記製造方法。

(2) 更に共触媒を使用する、特許請求の範囲
1項に記載された製造方法。

3. 発明の詳細を説明

シクロブテン、シクロベントンまたはシクロ
オクテンのようなシクロオレフィンは、元素周
期律表の第II族、VII族およびVIII族(Han
book of Chemistry and Physics, オックス版(1966年))

(1)

② 特願昭 46-90037 ⑪ 特開昭 47-10494

⑬ 公開昭 47.1972.5.26

審査請求 無 (全 9 頁)

⑯ 日本国特許庁

⑭ 公開特許公報

6. 廣内整理番号

55. 日本分類

6424 45

2603B2

6653 45

2603A13

6653 45

260A272.115

B-3頁参照)の金属(Tl, Zr, Hf, V, Nb,
Ta, Cr, Mo, W)の化合物と、周期律表の第Ia,
IaおよびIIa族(Hanbook of Chemistry and
Physics, オックス版(1966年)B-3頁参照)の金
属(Li, K, Na, Rb, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, As,
Sb, In)の有機金属化合物との混合有機金属触
媒を用いて、触媒を伴なう重合を行なうことによ
り線状不飽和重合体を生成しうる。この重合
体の二重結合は、使用する触媒次第で主として
シス-二重結合であつたり、またはトランス-
二重結合であつたりする。得られる重合体は、
公知の加硫系、例えば過酸化物系またはイオウ
を含有する系を使用して架橋を行なつて高度に
弹性の成形製品を得ることができる。

タンクスチタン塩および有機アルミニウム化
合物に基づく触媒を用いてシクロベンテンを重合
すると、得られるジーポリベンテナマーは、
主としてトランス-二重結合を有する(すなわ
ち20%以上)。このようにして得られた重合
体の分子量は、通常非常に大きく、分子量分布
(2)

は狭い。一方分子量分布は、合成ゴムの加工性に大いに影響する。高い分子量と狭い分子量分布を有する加硫可能重合体は、通常の加工機器（ローラー、密閉式混合機）によつては通常容易には加工されない。ゴムの加工特性を記録し比較するためには、種々の剪断応力における生成物の流れまたは因有粘度（η）、ムーニー粘度、デフォーマンスおよびデフォーマンス率（DIN 53505）の組合せが適当である。未加硫ゴムの最適の加工性に対応するこれらの特性の組合せは種々であり、それぞれの種のエラストマーについて検定されている。

本発明の目的は、広い分子量分布を与えることにより最適の加工性を有するポリアルケナマーを製造することにある。

本発明は、

- (a) タンダステン化合物
- (b) 共触媒
- (c) 有機アルミニウム化合物

(d)

特開 昭47-10494 (2)
からなる有機金属混合触媒に、0.1:1.0ないし1.0:1.0の塩化水素対タンダステンのモル比に相当する量の塩化水素の存在下に、不活性有機溶媒中のシクロオレフィンの溶液を接触させることを特徴とする、主としてトランス-1-配置を有するポリアルケナマーの製造方法に関する。

塩化水素対タンダステンの好ましいモル比は1:1ないし2:1である。

本発明の目的に適したシクロオレフィンは、特にメタまたはケタニル（2個の炭素原子を有するシクロモノオレフィン、例えばシクロベントン、シクロヘプタンまたはシクロドデセン）である。シクロベンゼンが好ましい。

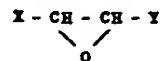
次の組成を有する有機金属混合触媒が、本発明によるシクロオレフィン、特にシクロベンゼンの開環重合に特に有利である：

- (a) タンダステン塩、好ましくはヘロダゲン化タンダステンまたはオキシヘロダゲン化タンダステン、例えば WC_6 、 WC_6S 、 WBr_5 、 WC_6SO 、 WP_6 ；

(e)

(b) 共触媒、例えば

- (i) 次の一般式のエボキシド：



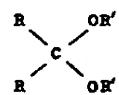
（上式中、

$X = H$ 、アルキル、アリールまたはアルアリール基、および

$Y = H$ 、アルキル、アリール、アルアルキルまたは $CH_2 - H_2O$ ($H_2O = F, Cl, Br$ または I ）、および

X および Y は例えばアルキル ($CH_3 -$) および / またはヘロダゲン (Cl) で置換されていてもよい）、

- (ii) 次式のアセタール：



（上式中、

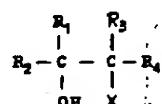
R は水素原子、または場合によつてはヘロダゲン化された (F, Cl, Br または I)

(f)

アルキル、アリールまたはアルキルアリール基を意味し、

R' はヘロダゲン (F, Cl, Br, I) によって置換されていてもよいアルキルアリール基を意味する）、

- (ii) 次の一般式のヘロアルコール：



（上式中、

$X = F, Cl, Br$ または I 、

R_1 および R_2 は同じでも異なるものでもよく、

水素またはアルキル、アリールまたは

アルアルキル基を表わし、

R_3 および R_4 は同じでも異なるものでもよく、

フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、水素、

アルキル、アリールまたはアルアルキルを表わし、そして

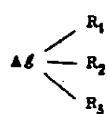
R_1 および R_2 はそれらが結合している炭素原

子と一緒にで X またはそれ以上の炭素

(g)

(b) またはジエチルフォルマールである場合

(c) 有機アルミニウム化合物、好ましくは次式のもの：

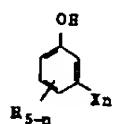


(上式中、

 R_1 、 R_2 および R_3 はアルキルを表わしてもよく、また R_2 および R_3 はまたハロゲン (Cl、Br、F または I) またはアルコキシ基を表わしてもよく、
例えば $Al(180-C_2H_5)_3$ 、 $Al(C_2H_5)_3$ 、 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 、
 $Al(C_2H_5)Cl_2$ 、 $Al(C_2H_5)_2Br$ 、 $Al(1-C_4H_9)_2Cl$ 、
 $Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$ およびアルミニウムセスキヘライト、例えば $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ である。

上記の (b) ないし (c) の式において、アルキル基は好ましくは / ないし 6 個の炭素原子を有するものであり、アルコキシ基は / ないし 6 個の炭素原子を有するものであり、アリール基はフェニ

(e)



(上式中、

 I = フッ素、塩素、臭素またはヨウ素、 R = 水素、アルキル、アリール、アルキルアリールまたは複合環状脂肪族または芳香族環、および $n = 1, 2, 3, 4$ または 5)、

ここでこれらの共触媒の例は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、2-クロルエタノール、2-ブロムエタノール、2-フルオルエタノール、2-ヨードエタノール、2-クロルシクロヘキサン、2-クロルシクロベンタノール、O-、ヨ-およびフ-クロルエタノール、ジ-2-クロルエチルフォルマール

(f)

ル、トリル、ナフチル基であり、アルアルキル基はベンジル基であり、ハロゲンは Cl または Br である。

触媒成分は好ましくは、1 : (0.3-10) : (0.1-1) の a : b : c のモル比で使用される。

本方法の好ましい実施態様によれば、タンクステン塩 (a) は、先ず塩化水素溶液、好ましくは重合が行なわれる溶媒と同じ溶媒中の 0.05 ないし 0.5 モルの溶液において共触媒 (f) と反応せしめられ、溶解された反応生成物は触媒成分として使用される。タンクステン化合物の 2 つと高濃度の溶液がこの方法で製造でき、ただ 2 種の触媒成分のみが添加される必要がある。例えば、 WC_6 がクロルエタノールと反応する場合の如く、もしこの段階で塩化水素が生成するならば、それはタンクステン化合物の溶液中に残留しうる。所望ならば、塩化水素対タンクステンのモル比は、無水の塩化水素を添加することによって大きくしてもよい。塩化水素対タンクス

(g)

テンのより低いモル比が必要なれば、無水塩素を導入することによってタンクステン化合物の溶液からある量の塩化水素を除去することができ、除去された塩化水素の量は、定量分析によって測定される。もし、 WC_6 とエピクロロヒドリンとの反応の場合のように、タンクステン塩 (a) と共触媒 (f) との反応において塩化水素が生成しなければ、所要量の塩化水素がタンクステン成分の溶液に添加される。塩化水素は使用された溶媒中の溶液の形態で別個に添加してもよく、またはガス状塩化水素の形態で直接に導入してもよい。本発明により必要とされる量の塩化水素は、好ましくは有機金属混合触媒のタンクステン成分の溶液中に存在する。

使用される溶媒は、脂肪族、環状の脂肪族または好ましくは芳香族の塩化水素、例えばヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼンおよびトルエンまたはこれらの混合物でよい。

本方法は一般に次のように実施される：
タンクステン化合物 (a) および共触媒 (f)、または

(g)

て酸素の作用に対して安定化されうる。この方法はパルチ方式でも実施することができる。
（4）
（4）

好ましくは(4)との反応生成物、および塩化水素を、前記の溶液のうちの1種に溶解した単量体のないしの直量の溶液に加える。反応生成物の溶液は、好ましくはすでに塩化水素を含有する。反応混合物が所要の濃度に調整されたときに、有機アルミニウム化合物を添加する。重合は-60℃ないし+60℃、好ましくは-15℃ないし+15℃において行なわれる。重合時間は0.5ないし2時間である。重合が完了したときに、有機金属混合触媒は、例えば、メタノール、エタノールまたはイソブロベノールのようなアルコール、ステアリン酸のような有機酸またはN-メチルエタノールアミン、エチレンジアミンまたはN,N-ジメチル-エチレンジアミンのようなアミンの添加によって不活性化される。重合体は、2,6-ジ-オ三ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジヒドロキシ-3,5-ジ-オ三ブチル-5,5-ジメチル-ジフェニルメタンまたはフェニル-β-ナフチルアミンのような公知の酸化防止剤の添加によつ

(4)

重合体は非溶媒を添加することにより前記の溶媒中の溶液から沈殿させうる。重合体を単離させるための好ましい技術的手段は、停止されそして安定化された重合体溶液を熱水中に導入して、溶液と水との共沸混合物を留去（ストリッピング）することによる。重合体は塊りの形態で得られる。未だ水で浸つているゴムの塊りは、例えば乾燥室内で、帯状乾燥器上でまたはスクリュー押出機内で乾燥される。

本発明によつて製造される重合体は、同一の条件の下に、但し塩化水素の不存在で、得られる重合体よりも著しく広い分子量分布を有する。その結果、なかんずく重合体のコールドフローが小さくなる。コールドフローが小さいことは、重合体の貯蔵および積重ねにとつて重要なことである。

本発明によつて製造された重合体の分子量分布の広いことは、またデフォーレンさおよびデフ

(4)

オーリ性（ベーダー（Beader）による、DIN 53514）の値が増加ししかもムーニー粘度（ML-4/100℃、DIN 53523）および固有粘度（η）の値が実際上不変であるということによつて明らかに示されている。このことはトランス-ポリアルケナマー、特にトランス-1,5-ポリベンテナマーの満足すべき加工にとつて重要である。本発明による物質はゴムミル上で非常に容易にシートを形成する。剪断勾配の高いことにより、充填剤および補助剤は、ゴムミル上またはバンブリーミキサー（密閉式混合機）内の加工中に迅速かつ均一に分布される。引張強度および張力値（モジュラス）のような、加硫物の性質もまた改善される。

前述の如く、本発明による重合体は主としてトランス配置を有する。これは二重結合の少くとも20%、好ましくは80-90%がトランス配置であることを意味するものと了解される。

本発明による重合体は合成ゴムを構成する。それから得られる加硫物の性質は、充填剤の多

(4)

いそして油墨された混合物から製造された場合においても卓越している。

例 1

(4) タングステン成分の調製：

六塩化タンクステン11.9gおよび無水トルエン200mlを攪拌機を備えた容器に投入される。無水トルエン13mlに溶解されたニクロルエタノール4.35gを、激しい攪拌下に酸素および大気中の水分を排除しつつ60分間に滴加されうる。溶液の色は暗青色から黒褐色に変化する。室温において更に1時間攪拌を続ける。得られた溶液は1当り0.1モルのタンクステンおよびタンクステン1モル当り1.77モルの塩化水素を含有する（比較実験参照）。

(4) シクロベンテンの重合：

無水トルエン8500mlおよびシクロベンテン1500gを純度の下に攪拌機を備えた乾燥容器に導入する。次に(4)に従つて調製されたタンクステン化合物の溶液60mlを室

(4)

に当りて添加する。

この混合物を-10°Cに冷却する。次いでトルエン中のジエチルアルミニウムクロライドの1モル溶液/7.5mlを攪拌しながら添加する。重合は直ちに開始する。これは溶液の粘度の著しい増加によつて認めることができる。反応温度は3時間の間に0°Cに上昇するよう外部冷却によつて調節される。次に、エチレンジアミン5g、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-オ三ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン5gおよびエタノール20gをトルエン200mlに溶解した溶液を添加することによつて重合は停止される。重合体は重合体溶液を熱水中に導入することによつて単離される。重合体溶液を熱水中に導入すると、トルエンと水の混合物が留去され、溶媒を含まない重合体が塊りの水性懐液として沈殿する。塊りは沪別され、よりにおいて真空下に乾燥される。無水のトランス-1,4-ポリベンテナマー-2×0.8gが得られる。

(b)

ら除去された。この溶液100mlは、10ミリモルのタンクスステンを含有するので、(a)に従つて調製された元のタンクスステン化合物溶液中の塩化水素対タンクスステンのモル比は、1.72:1であつた。

次に、塩化水素を除去したタンクスステン化合物溶液を用いて、重合実験(b)を前記と全く同様に繰返す。

無水の重合体/20.5gが得られる。

ムニ-粘度ML-4/100°C	10.5
デフォーハ/B、80°C	22.5/1.2
(%)、トルエン、25°C、48/9	2.56
トランス二重結合%	91.4

(b)および(c)に従つて得られた重合体は、それらのほとんど同じムニ-粘度および固有粘度(%)によつて示されるように実際上同様な平均分子量を有するが、それらのデフォーハ値において著しく相違している。(b)(本発明による)において調製された重合体のデフォーハ値(B)および弹性(E)は、(c)(比較例)において得られ

(c)

特許 447-10494 (5)	
ムニ-粘度ML-4/100°C	10.1
(DIN 53523)	
デフォーハ/B (DIN 53514)	1225/26
(%)トルエン、25°C、48/9	3.49
トランス二重結合%	91.7
(IR吸収により測定)(c)	
(c) G. Natta et al. Angew. Chem. 76, 765 (1964) 参照。	

(c)比較実験:

(b)において調製されたタンクスステン化合物の溶液100mlをガス入口管を備えた乾燥器に導入する、次いで乾燥した純窒素を溶液に2時間通す。窒素は溶液を通過した後に、10mlの水酸化ナトリウム溶液を合せて50ml含有する2個の洗気瓶を通過する。実験の停止後、水酸化ナトリウム溶液を指示薬としてメチルオレンジを使用して10ml HClを滴定する。10ml HCl 32.3mlが消費される。すなわち、この実験で塩化水素/2.7ミリモル(理論量の28.5%)がタンクスステン溶液か

(d)

たもの2倍高い。

(b)および(d)に従つて得られた重合体から、次の処方に従つてゴムミルでゴム混合物を調製し、次いでこの混合物を加硫した。

混合処方

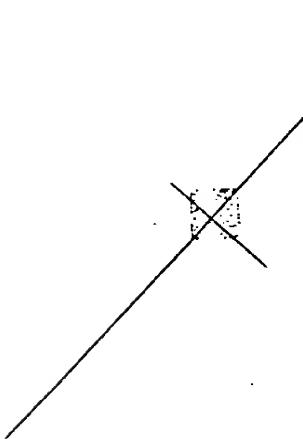
混合物の成分	重量部
トランス-1,4-ポリベンテナマー	100
ISAF カーボンブラック	7.5
高芳香族エクステンダー油 (Naphthalene MV)④	4.5
ZnO (R8) ⑤	3
ステアリン酸	3
N-フェニル-N-イソプロピル ベラフェニレンジアミン	1
フェニル-α-ナフチルアミン	1
ベンゾチアゾリル-2-シクロヘキシル スルホンアミド	0.5
イオウ	2.0

ゴムミル上の加工性は、/ないしの等級
(/ = 良好、+ = 加工し得ず)に分類し

(d)

九。

(b)に従つて調製された重合体は、等級2に類別されたが、(c)による重合体は4に類別された。
これらの混合物はノットロでにおいて加熱された。次の表1は加熱物の性質を示す。



(19)

表1

トランス-1,4-ポリベンゼナマーの加熱特性

生成物	加熱ノットロにおいて(分)	引張強さ kg wt/cm ²	破断時の伸び(%)	モジュラス 300%, kg wt/cm ²	ショア-A 23°/73°	硬 度	レジリアンス 23°/75°	引張強度 (Pohle) kg wt/cm ²
例 10	10	113	580	72	62	58	45 47	22
	20	184	430	105	65	62	47 55	18
	30	186	435	109	66	63	47 55	17
	45	174	470	103	65	62	47 54	17
	60	173	475	102	65	62	47 54	17
例 10	10	110	735	69	57	52	44 37	20
	20	153	595	87	63	60	47 51	18
	30	155	530	90	63	60	45 51	17
	45	155	540	86	63	59	46 51	17
	60	149	530	85	63	59	45 50	16

例 2 重合実験

(a) タングステン成分の調整：

無水トルエン 13.5 毫升および六塩化タンクステン 2.218 を酸素および水を排除した搅拌容器に導入する。トルエン 10 毫升中に溶解したホルムアルデヒド-ビス-(メトロルエチル)-アセタール $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CO})_2$ 9.678 を逐段において 15 分間に亘つて搅拌しながら滴加する。搅拌を更に 10 分間継続する。得られた暗褐色の溶液は、1 当り 0.0755 モルのタンクステンを含有する。

(b) シクロペンテンの場合：

トルエン 103.0 毫升およびシクロペンテン 30.0 毫升を酸素および水を排除した搅拌容器に導入する。2(b)において調製された溶液 10.1 毫升(= タングステン化合物の 0.743 ミリモル)を純由素下に混合物に添加する。この混合物を搅拌しながら 15 分間に亘り、次いでトルエン中ジエチルアルミニウムクロライドの 1 モル溶液 2.2 毫升を添加する。重合

(24)

解している塩化水素を除去する。塩化水素は 10% NaOH 5.0 毫升中に吸収される。残りの 10% NaOH は、10% HCl で滴定することにより測定され、タンクステン塩の組成から、理論量の 100% である 1.6 ミリモルの HCl が発生するようだ 34.0 毫升が消費された。

今度は塩化水素を含まないこのタンクステン化合物溶液を用いて、重合実験 2(b)を繰り下す。収量はこの場合には 100% であり、これは 72% の変換率に相当する。

(c) トルエン 25.0 2.6
ML-8' / 100.0 111
デフォーミル 8.0 600/12

2(b) および 2(c) からのデータの比較は、塩化水素の存在下に製造された重合体が、ずっと広い分子量分布に起因する、改善されたデータを有することを示している。

例 2(b) に従つて製造された重合体の加工性は、従つて良好であるが、2(c) に従つて製造された生成物は満足に加工することができな

(25)

特開 昭47-10494 (7)

は直ちに開始する。反応温度は 3 時間の間に 0°C で徐々に上昇するよう適当な外部冷却によつて調節される。直合は次に、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-オミブチル-3,3'-ジメチル-ジフェニルメタン 18、エチレンジアミン 18、エタノール 58 およびトルエン 50 の混合物を添加するととによつて停止される。直合体は、直合体溶液をエタノール 38 中に導入することにより沈殿せしめられ、50°C において真空下に乾燥される。変換率は 75%、すなわちトランス-1,5-ポリテナマー 15.0 g である。

(d) トルエン 25.0	2.6.2
ML-8' / 100.0	122
デフォーミル 8.0	1250/21

(e) 比収実験：

例 2(b) に従つて調製されたタンクステン化合物の母液 10.0 毫升を搅拌棒を備えた搅拌容器中に導入し、例 2(c) におけると同様にその中に乾燥した精製茶を過すことによつて、溶

(26)

い。

例 2

類々の量の塩化水素の存在下に、重合実験を均々に記載されているように行つた。実験条件および結果は、次の表々に要約されている。

X

(27)

表 2

実験番号	トルエン g	シクロヘンテン g	重合温度 ℃	95.2(5)Cによる タングステン化合物 ミリモル(phm)	BC1 ミリモル(phm)	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl ミリモル(phm)	重合時間 h
A	1130	200	-15℃～0℃	0.38	0	1.1	3
B	1130	200	-15～0	0.38	0	1.1	3
C	1130	200	-15～0	0.38	0.76	1.1	3
D	1130	200	-15～0	0.38	0.76	1.1	3
E	1130	200	-15～0	0.38	0.91	1.1	3
F	1130	200	-15～0	0.38	0.91	1.1	3
G	1130	200	-15～0	0.38	1.14	1.1	3
H	1130	200	-15～0	0.38	1.14	1.1	3

表 2 (焼き)

実験番号	変換率 %	ムード二重結合 ⁽¹⁾ ML-%/100℃	デフォーメーション ⁽²⁾ 80℃において	トルエン 25℃/43/8	50℃における ⁽³⁾ コールドフロー mg/min	トランス二重結合 ⁽⁴⁾ %
A	74	121	850/14	2.3	5.6	70.3
B	72	111	800/13	2.5	6.7	71.0
C	75	108	1300/27	2.7	0.1	71.8
D	75	102	1225/28	2.0	0.5	70.9
E	74	110	1275/29	2.4	0	71.4
F	75	107	1300/29	2.9	—	71.7
G	75	110	1275/31	2.5	0	71.4
H	75	102	1250/29	2.1	0	71.4

(1) DIN 53523

(2) DIN 53519

(3) コールドフロー：修正されたアウトフローブラストメータで測定

(4) IR 分光器により測定： G.Natta et al Angew Chem 76, 765 (1964) 参照

これらの実験における生ゴムについての極は、本発明に従う重合方法(実験C,ないしD)により、広い分子量分布を有する重合体が得られる。この実験の生成物のコールドフローもまた測定された。本発明に従う重合体は、比較実験AおよびDよりも明らかに低いコールドフロー(実験CないしD)を有する。コールドフローが高いことは重合体の形状および供給ねじとつて有利である。

本発明は特許請求の範囲に記載された方法をその發旨とするが、実施の要領として以下の事項をも含む。

- (1) 塩化水素対タンクステンのモル比が1:1ないし4:1である、特許請求の範囲A1項またはオ2項に記載の方法。
- (2) シクロオレフインがまたはフないし4個の炭素原子を有するシクロオレフインである、特許請求の範囲A1項およびオ2項ならびに前項に記載の方法。
- (3) シクロオレフインがシクロヘンテンである

(27)

(28)

6 附属書類の目録

明細書	1通
図面	1通
委任状	1通
優先権証明書	1通
願書副本	1通

7 前記以外の発明者

- 住所 ドイツ国、ケルン/80、ハーフエルカムブ、10
氏名 ヨーゼフ・ウイツテ
- 住所 ドイツ国、オーテンタール・グレーブツシュ、アウフ・
デム・クラーウインケル、5
氏名 マンフレート・ベック

前項に記載の方法。

(4) 塩化水素がタンクステン化合物と共触媒との反応によつて生成される、特許請求の範囲オ2項および前記(1)ないし(3)のいずれかによる方法。

代理人 江崎光好

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**[Priority]**

Application country Germany country
Filing date of application November 14, 1970 (P2056178.8)

[Patent]

(It is a patent application by the rule of the Section 38 of the Patent Law proviso)
November 12, Showa 46

Director-General of the Patent Office Mr. Ido Takehisa

[1. TITLE]

The manufacturing method of the trans- 1,5- polypentenamer which has the improved processing characteristics

[2. Number of Claims]

2

[3. inventor]

Address (address) Germany country,

Name Dieter Mehrtens (et al.)

[4. PATENTEE]

Address (address) Germany country
Name (name) Farben-fabriken, Bayer, Aktien Gesellschaft
Representative Josef Stockhausen
Nationality Germany country

[5. representative]

Address Tokyo
(Telephone 03 (502)1476 (representation))
Name Patent attorney (4013) Ezaki Mitsuyoshi

[The inventory of 6. appending documents]

Specification One copy
Power of Attorney One copy
Priority certificate One copy
Copy of application One copy

[7. The inventor except above]

Address A Germany country,

Name Josef Witch

Address A Germany country,

Name Manfred Beck

(21)[Application Number]

Showa 46-90037

(11) Unexamined-Japanese-Patent No. 47-10494

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]

Showa 47.(1972)5.26

[EXAMINATION REQUEST]

Not requested

(Total Pages 9)

(19)[Publication Country]

Japan Patent Office (JP)

(13) Laid-open (Kokai) patent application number

[FI]

642445

665345

665345

(52) A Japanese classification

26(3)B2

26(3)A13

26(3)272.115

[Specification]

[1. TITLE]

The manufacturing method of the trans- 1,5- polypentenamer which has the improved processing characteristics

[2. claim]

(1) Using the catalyst containing at least one sort of tungsten compounds, and at least one sort of organoaluminium compounds, the cycloolefin dissolved into the hydrocarbon solvent is polymerized.

In the manufacturing method of a transpolyalkenamer, it polymerizes by setting molar ratio of hydrogen chloride against tungsten to 0.1:1 or 10:1 in the presence of hydrogen chloride.

Said manufacturing method characterized by the above-mentioned.

(2) Furthermore, a cocatalyst is used.

The manufacturing method which claim Claim 1 described.

[3. DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]

Cycloolefin like a cyclobutene, a cyclopentene, or a cyclo octene, used a mixed organometallic catalyst of the compound of the metal of the VIB, VB, and VIB group of an element periodic table (See Handbook of chemistry and Physics)

47th version (1966) B-3 page) (Ti, Zr, Hr, V, Mb, Ta, Cr, Mo, W), and the organometallic compound of the metal (Li, K, Ma, Rb, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In) of Ia, Ila, and the IIIa group of a periodic table (See Handbook of Chemistry and Physics, 47th version (1966) B-3 page).

A linear unsaturated polymer can be generated by performing the polymerization accompanied by a ring-opening.

The double bond of this polymer is dependent on the catalyst which uses. It was mainly a cis-double bond.

Or it is a trans- double bond.

The polymer obtained can cross-link a bridge by the ability using the system which contains well-known vulcanizing system, for example, peroxide system, or a sulfur, and can obtain the forming product of elasticity highly. When a cyclopentene is polymerized using the catalyst based on a tungsten salt and an organoaluminium compound, the 1,5- polypentenamer obtained mainly has a trans-double bond (namely, 70 % or more).

Thus, the molecular weight of the obtained polymer is usually very large, a molecular weight distribution is narrow.

Molecular weight and a molecular weight distribution greatly influence the workability of a synthetic rubber.

Depending on a normal processing apparatus (a roller, internal mixer), it does not process normally easily the polymer which has high molecular weight and a narrow molecular weight distribution and which can be vulcanized.

In order to record and compare the processing characteristics of rubber, the combination of the flow of the product in various shearing stress or intrinsic viscosity (eta), a Mooney viscosity, the Defoe hardness, and the Defoe elasticity (DIM53514) is suitable.

The combination of these characteristics corresponding to the optimal workability of a non-vulcanization rubber is various.

It is specified about the elastomer of each amount.

Objective of the invention is by giving a large molecular weight distribution to manufacture the polyalkenamer which has the optimal workability.

This invention makes the organometallic mixed catalyst which comprises

(a) Tungsten compound

(b) Depending on the case, a cocatalyst

(c) Organoaluminium compound contact the solution of the cycloolefin in an inactive organic solvent in the presence of the hydrogen chloride of the amount which amounts to the molar ratio of 0.1:1.0 or 10:1.0 hydrogen chloride against tungsten.

The solution of the cycloolefin in an inactive organic solvent is contacted.

It relates to the manufacturing method of a polyalkenamer which mainly has a trans- arrangement.

The desirable molar ratio of hydrogen chloride against tungsten is 1:1 or 4:1. In particular the cycloolefin appropriate to objective of the invention is the cycloolefin which has the carbon atom of 4, 5, 7, or 18, for example, a cyclopentene, a cycloheptene, or a cyclo dodecene.

A cyclopentene is desirable.

The organometallic mixed catalyst which has the following composition is advantageous to in particular the ring opening polymerization of the cycloolefin (in particular cyclopentene) by this invention. :

(a) Tungsten salt, preferably, it is halogenated tungsten.

Or oxy halogenated tungsten, for example, WCl₄, WCl₅, WBr₅, WCl₄O, WV₆ :

(b) cocatalyst, for example

(1) Epoxide of following General formula :



(In above Formula, X=H, an alkyl, an aryl, or aralkyl, and Y=H, an alkyl, an aryl, aralkyl, or CH₂-Hal (Hal=Y, Cl, Br or I), and

X and Y may be substituted by an alkyl (CH₃-) and/or halogen (Cl), (2) Acetal of following Formula :



(In above Formula, r is a hydrogen atom, or in the case, the halogenated alkyl (F, Cl, Br, or I), aryl, or alkylaryl group is meant,

R' means the alkylaryl group which may be substituted with halogen (F, Cl, Br, I), (3) Haloalcohol of following General formula :



(In above Formula,
 $X=F, Cl, Br$ or I ,

R_1 and R_2 may be the same or different, hydrogen or an alkyl, an aryl, or an aralkyl group is expressed, R_2 and R_4 may be the same or different, a fluorine, chlorine, a bromine, an iodine, hydrogen, an alkyl, an aryl, or the aralkyl is expressed, and

R_1 and R_3 can form a carbocyclic five or more -membered ring together with the carbon atom which they connect),

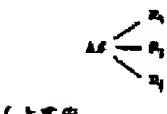
Or

(4) Halophenol of following General formula :



(In above Formula, $X=$ fluorine, chlorine, a bromine, or an iodine, $r=$ hydrogen, an alkyl, an aryl, an alkylaryl, the condensation cycloaliphatic, or an aromatic ring, and $n=1, 2, 3, 4$ or 5), the example of these cocatalysts here,
 They are ethylene oxide, a propylene oxide, an epichlorhydrine, 2-chloro ethanol, 2-bromo ethanol, 2-fluoro ethanol, 2-iodo ethanol, 2-chloro cyclohexanol, 2-chloro cyclopentanol, o-, m- and p- chloro phenol, di-2-chloroethylformal, or diethylformal. :

(c) Organoaluminium compound, preferably following Formula. :



(上式中,

(In above formula,

(in above Formula.

R_1, R_2 and R_3 may express an alkyl, again

R2 and R3 may express halogen (Cl, Br, F, or I) or an alkoxy group again, for example, Al (iBo-C4Hg)3, Al (C2H5)3, Al(C2H5)2Cl, Al C2H5 Cl2, Al(C2H5)2Br, Al(1-C4H9)2Cl, Al(C2H5)2OC2H5
And an aluminium sesqui halide, for example, Al2(C2H5)3Cl3.

In the formula of said (a) thru (c), preferably an alkyl group has 1-6 carbon atoms.

An alkoxy group has 1-6 carbon atoms.

Aryl groups are a phenyl, a tolyl, and a naphthyl group.

An aralkyl group is a benzyl group.

Halogen is Cl or Br.

Preferably it uses a catalyst component by the molar ratio of a=b=c of 1:(0.3-10):(0.5-15).

According to preferred Embodiment of this method, tungsten salt (a) is, first, it is made to react with cocatalyst (b) in the 0.05 - 0.5-mol solution in a hydrocarbon solvent (the same solvent as the solvent with which polymerization is preferably performed).

It uses the dissolved reaction product as a catalyst component.

The high concentration solution of a tungsten compound can manufacture by this method all the time, only two sorts of catalyst components merely need to be added.

When WCl6 reacts with chloro ethanol, if hydrogen chloride generates in this phase, it can remain in the solution of a tungsten compound.

As long as it is desired, it may enlarge molar ratio of hydrogen chloride against tungsten by adding anhydrous hydrogen chloride.

If the lower molar ratio of hydrogen chloride against tungsten is necessary, the hydrogen chloride of a certain amount can be removed from the solution of a tungsten compound by introducing anhydrous nitrogen, the amount of the hydrogen chloride which it removed is measured by quantitative analysis.

When it is the reaction of WCl6 and an epichlorhydrine, if hydrogen chloride does not generate in the reaction of tungsten salt (a) and cocatalyst (b), the hydrogen chloride of a required quantity is added by the solution of a tungsten component.

It may add hydrogen chloride separately with the form of the solution in the solvent which it used, or it may introduce directly with the form of gaseous hydrogen chloride.

Preferably the hydrogen chloride of the amount made necessary by this invention exists in the solution of the tungsten component of an organometallic mixed catalyst.

The solvent to be used is an aliphatic and a cycloaliphatic, or preferably it is good with the aromatic hydrocarbon, for example, the hexane, the cyclohexane, the benzene and the toluene, or those mixtures.

Generally this method is enforced as follows. :

It adds tungsten compound (a) and cocatalyst (b), or preferably the reaction product of (a) and (b), and hydrogen chloride to 5 to 50 weight% solution of the monomer dissolved in one sort of said solvent.

Preferably the solution of a reaction product already contains hydrogen chloride.

An organoaluminium compound is added when a reaction mixture is adjusted

to required temperature.

Polymerization is -60 degrees-Celsius or +60 degrees-Celsius, preferably in -15 degrees-Celsius or +15 degrees-Celsius, it is carried out.

The polymerization time is 0.5 or 4 hours.

When polymerization is finalized, an organometallic mixed catalyst

Is inactivated by addition of For example, alcohol like methanol, ethanol, or an isopropanol, an organic acid like a stearic acid , or an amine like N-methyl ethanolamine, ethylenediamine, or N,N-dimethyl-ethylenediamine.

A polymer is stabilized by addition of well-known antioxidant like a 2,6-di-tertiary-butyl -4- methyl phenol, 2,2'-dihydroxy- 3,3'-di- tertiary-butyl-5,5'-dimethyl-diphenylmethane, or phenyl-(beta)- naphthylamine to an effect of oxygen, and it deals in it by it.

A patch system or a continuous method can also enforce this method.

By adding a non-solvent, a polymer is settled from the solution in said solvent, and it deals in it.

It is stopped and desirable technical means for isolating a polymer introduces a stabilized polymer solution into a hot water, it consists of distilling the azeotrope of a solvent and water (stripping).

A polymer is obtained with the form of a lump.

The lump of the rubber still covered with water is dried on a strip-shaped drier or in a screw extruder in dry chamber interior.

The polymer manufactured by this invention has a broader molecular weight distribution remarkably than the polymer obtained under the same conditions, though in the absence of hydrogen chloride.

Consequently, the cold flow of a polymer becomes smaller above all.

It is important for storage of a polymer, and a pile that a cold flow is small.

The molecular weight distribution of the polymer manufactured by this invention is large.

Moreover, the value of the Defoe hardness and the Defoe elasticity (DIN53514 by Baader (Baader)) increases.

And the value of a Mooney viscosity (ML-4'/100 degrees-Celsius, DIM53523) and intrinsic viscosity (eta) was not changed in practice.

This shows clearly.

This is important for the process which should satisfy a trans- polyalkenamer, especially a trans- 1,5- polypentenamer.

The material by this invention forms a sheet very easily on a rubber mill.

According to the high thing of the shearing gradient, a filler and an adjuvant are distributed quickly and uniformly during a process on a rubber mill or within a Banbury mixer (internal mixer).

Character of a vulcanisate like a tear resistance and a tensile-strength value (modulus) is also improved.

As mentioned above, the polymer by this invention mainly has a trans configuration.

At least 70% of the double bond (preferably 80-98%) of this is a trans configuration.

It is understood as that which means this.

The polymer by this invention comprises a synthetic rubber.

And character of the vulcanise obtained stands high also when it manufactures from the mixture to which had many fillers and oil immersion was carried out.

[Example 1]

(a) Adjustment of a tungsten component :

The container equipped with the agitator inserts 11.9g of tungsten hexachlorides, and anhydrous toluene 200 ml.

While intensely stirring 2-chloro ethanol 4.35g dissolved in anhydrous toluene 93 ml by eliminating oxygen and the water component in atmospheric air, it drops in 60 minutes and gets.

The color of a solution is changed from fine blue to dark brown.

Stirring is continued in room temperature for further 1 hour.

The obtained solution contains

Tungsten which is 0.1 mol per 1 l.

And 1.77 mol of hydrogen chloride per 1 mol of tungsten.

(See comparison experiment e).

(b) Polymerization of a cyclopentene :

Anhydrous toluene 8500g and cyclopentene 1500g are introduced into the dry container which equipped with the agitator in the presence of pure nitrogen.

Next, 60 ml of solutions of the tungsten compound prepared according to (a) is added in room temperature.

This mixture is cooled to -15 degrees-Celsius.

Subsequently, it adds, stirring 17.5 ml of 1 molar solution of the diethyl aluminium chloride in toluene.

Polymerization is started immediately.

This can be accepted by the remarkable increase in the viscosity of a solution. Reaction temperature is adjusted by external intercooling so that 3 hours may raise to 0 degrees-Celsius.

Next, the solution which dissolved ethylenediamine 5g, 2,2'- dihydroxy-3,3'-di- tertiary-butyl-5,5'- dimethyl-diphenylmethane 5g, and ethanol 20g in toluene 200 ml is added.

Polymerization is thus stopped.

It isolates a polymer by introducing a polymer solution into a hot water.

If a polymer solution is introduced into a hot water, it will distil toluene and the mixture of water, the polymer which does not contain a solvent precipitates as a water-based suspension of a lump.

Filtered separation of the lump is carried out, a under vacuum dries in 50 degrees-Celsius.

Anhydrous trans- 1,4- polypentenamer 1240g is obtained.

Mooney-viscosity ML-4'/100 degrees-Celsius 101

(DIN53523)

Defoe H/E (DIN53514) 1225/26

(eta) Toluene, 25 degrees-Celsius, al/9 24.9

Trans double-bond % 91.7

(It measured according to IR absorption) (*)

(*) See G.Natta et al.Angew.Chem.76,765 (1964).

(c) Comparison experiment :

100 ml of solutions of the tungsten compound adjusted in (a) is introduced into the dry container equipped with the gas inlet pipe.

Subsequently, it lets dry pure nitrogen pass for solution 2 hours.

Nitrogen passes two gas washing bottles which contain a 1n sodium hydroxide solution 50 ml in all, after passing a solution.

After the stop of experiment, by using a sodium hydroxide solution as an indicator, methyl orange is used and titration is carried out by 1nHCl. 1nHCl 32.3 ml is consumed.

That is, it removed 17.7 millimoles (98.5% of a theoretical amount) of hydrogen chloride from the tungsten solution in this experiment.

100 ml of this bath liquid contains 10-millimole tungsten.

Therefore, the molar ratio of the hydrogen chloride against tungsten in the original tungsten compound solution prepared according to (a) was 1.77:1.

Next, polymerization Experiment 1 (b) is repeated completely like the above using the tungsten compound solution which removed hydrogen chloride.

1205g of anhydrous polymers is obtained.

Mooney-viscosity ML-4/100 degrees-Celsius 105

Defoe H/E, 80 degrees-Celsius 775/12

((eta)), toluene, 25 degrees-Celsius, al/9 2.56

Trans double-bond % 91.4

The polymer obtained according to (b) and (C) has a mean molecular weight similar in practice so that those almost same Mooney viscosities and intrinsic viscosity (eta) may show.

However, in those Defoe values, it is remarkably different.

Defoe hardness (H) and elasticity (E) of a polymer which were prepared in (b) (based on this invention) is twice higher the thing obtained in (c) (Comparative Example).

From the polymer obtained according to (b) and (c), a rubber mixture is adjusted by the rubber mill according to the following prescription, subsequently, this mixture was vulcanized.

Mixed prescription

Component of a mixture Weight part

Trans- 1.5-polypentenamer 100

ISAF carbon black 75

High aromatic extender oil 45

(NaphtholenMV)R

Zno(RS)R 3

Stearic acid 3

N-phenyl-N-isopropyl 1

Para phenylene diamine 1

Phenyl-(alpha)- naphthylamine 1

Benzothiazolyl -2- cyclohexyl 0.8

Sulfonamide

Sulfur 2.0

The workability on a rubber mill was categorized into the rating (1= very favorable one, 6 = it cannot process) of 1 through 6.

The polymer adjusted according to (b) was classified by the rating 2.

However, the polymer by (c) was classified by 4.

In 150 degrees-Celsius, it vulcanized these mixtures.

Next Table 1 shows character of a vulcanisate.

[Table 1]

試験 番号	時間 分	硫黄 量(g)	混和 時間 分	温度 度	試験		引張強度 (kg/cm ²)
					時間 分	温度 度	
10	10	100	100	93	42	37	62 47 22
20	10	220	100	103	48	62	69 53 16
例 b	20	100	100	103	48	62	69 53 19
40	10	220	100	103	48	62	69 53 17
40	100	220	100	103	48	62	69 53 17
10	100	220	100	89	37	52	59 39 30
20	100	220	100	89	48	60	69 57 18
例 c	20	100	220	89	48	60	62 51 17
40	100	220	100	89	48	57	66 51 17
40	100	220	100	89	48	57	66 51 16

Table 1: Vulcanizing characteristics of trans-1,5-polypentenamer

Row (left to right): Product, Vulcanizing at 150 degrees-Celsius (minute), Tensile strength, Extension at the time of tear, Modulus, Shore A hardness, Resilience, Tearing strength

Column (top to bottom): Example b, Example c

[Example 2]

(a) Adjustment of a tungsten component :

Anhydrous toluene 135 ml and 22.21g of tungsten hexachlorides are introduced into the stirring container which eliminated oxygen and water.

It drops stirring formaldehyde-bis- ((beta)- chloro ethyl)-acetal CH₃(OCH₂ CH₂Cl) 3 9.67g dissolved in toluene 80 ml in room temperature for 15 minutes.

Stirring is continued for 90 more minutes.

The solution of the obtained dark brown contains the tungsten of 0.0755 mols per liter.

(b) In the case of a cyclopentene :

Toluene 1030 and cyclopentene 200g is introduced into the stirring container which eliminated oxygen and water.

10.1 ml (= tungsten compound 0.76 millimole) of solutions adjusted in 2(a) is added into a mixture under pure nitrogen.

It cools to -15 degrees-Celsius, stirring this mixture, subsequently, 2.2 ml of 1 molar solution of the diethyl aluminium chloride in toluene is added.

Polymerization is started immediately.

Reaction temperature is adjusted by suitable external intercooling so that 3 hours may raise gradually to 0 degrees-Celsius.

Next, polymerization is stopped by adding a mixture (2,2'- dihydroxy- 3,3'-di-tertiary-butyl-5,5'- dimethyl-diphenylmethane 1g, ethylenediamine 1g, ethanol 5g, and toluene 50g).

A polymer is settled by introducing the polymerization solution into ethanol 3l, a under vacuum dries in 50 degrees-Celsius.

A transformation rate is 75-%, i.e., trans- 1,5- polytenamer, 150g.

((eta)), toluene 25 degrees-Celsius 2.62

ML-4'/100 degrees-Celsius 122

Defoe H/E80 degrees-Celsius 1250/21

(c) Comparison experiment :

100 ml of solutions of the tungsten compound adjusted according to example 2(a) is introduced into the dry container equipped with the stirring pillar, it lets the pure nitrogen similarly dried in it in example 1(c) pass.

The hydrogen chloride which is dissolving is removed.

Hydrogen chloride is absorbed in 1N NaOH 50 ml.

Remaining 1N NaOH is measured by titrating by 1N HCl, 34.0 ml was consumed so that 16-millimole HCl which is 100% of a theoretical amount might produce from the solution of a tungsten salt.

Polymerization Experiment 2 (b) is repeated from now on using this tungsten compound solution that does not contain hydrogen chloride.

A yield is 144g in this case.

This is equivalent to 72% of transformation rate.

(eta) Toluene, 25 degrees-Celsius 2.61

ML-4'/100 degrees-Celsius 111

Defoe H/E, 80 degrees-Celsius 800/13

According to comparison of the data from 2(b) and 2(c), the polymer manufactured in the presence of hydrogen chloride has the data of improved Defoe resulting from a much large molecular weight distribution.

The workability of the polymer manufactured according to example 2(b) follows and is favorable.

However, the product manufactured according to 2(a) cannot be processed satisfactorily.

[Example 3]

In the presence of the hydrogen chloride of various amount, polymerization experiment was conducted as Example 2 described.

Experiment conditions and a result are summarized by following Table 2.

[Table 2]

実験番号	T	溶媒	反応時間	重合温度 (℃)	重合時間 (分)		重合時間 (分)
					AlCl ₃ (mmol)	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl (mmol)	
4	77.0	200	-120~0	0.25	0	0.25	3
5	77.0	200	-12~0	0.25	0	0.25	3
6	77.0	200	-12~0	0.25	0.74	0.25	3
7	77.0	200	-12~0	0.25	0.74	0.25	3
8	77.0	200	-12~0	0.25	0.74	0.25	3
9	77.0	200	-12~0	0.25	0.74	0.25	3
10	77.0	200	-12~0	0.25	0.74	0.25	3
11	77.0	200	-12~0	0.25	0.74	0.25	3

Table 2

Row (left to right): Experiment number, Toluene, Cyclopentene, Polymerization temperature, Tungsten compound of Example 2(c) millimole, HCl millimole, Al(C₂H₅)₂Cl millimole, Polymerization time

実験番号	重合時間 (分)	物性値 (1)				重合時間 (分)
		Mooney 粘度 (1) DIN 53523	Defoe 硬度 弹性 (2) 80°C/80°C	Defoe 硬度 弹性 (3) 50°C/50°C	冷流 性 (4) 50°C/50°C	
4	7.2	1.21	220/16	4.75	5.6	94.8
5	7.2	1.11	200/18	2.65	4.9	94.0
6	7.2	1.02	180/19	2.49	9.1	94.0
7	7.2	1.02	120/24	2.60	9.3	94.9
8	7.2	1.00	180/24	2.62	0	94.8
9	7.2	1.02	180/24	2.67	—	94.9
10	7.2	1.00	180/24	2.67	0	94.8
11	7.2	1.02	120/24	2.67	0	94.8

Table 2 (continued)

Row (left to right): Experiment number, Transformation rate, Mooney viscosity (1), Defoe hardness/elasticity at 80 degrees-Celsius (2), Toluene, Cold flow at 50 degrees-Celsius (3), Trans-double bond (4),

(1)DIN 53523

(2)DIM 53514

(3) Cold flow;

It measured in the corrected outflow blast meter.

(4) It measured with IR spectrometer.

See G. Natta et al AngewChem 76, 765 (1964).

The polymer which has a large molecular weight distribution is obtained by

the polymerization method (experiment C and H) that the value about the crude rubber in these experiment follows this invention.

The cold flow of the product of this experiment was also measured.

The polymer according to this invention has a cold flow (experiment C and H) clearly lower than the comparison experiment A and B.

It is advantageous for storage of a polymer, and a pile that a cold flow is low. This invention makes the essential point the method which the claim described.

However, the following matters are also included as an aspect of implementation.

(1) The molar ratio of hydrogen chloride against tungsten is 1:1 through 4:1, the method as described in claim Claim 1 or Claim 2.

(2) Cycloolefin is cycloolefin which has 5 or 7 through 18 carbon atoms, the method as described in claim Claim 1, Claim 2, and the preceding clause.

(3) The method as described in the preceding clause cycloolefin is a cyclopentene.

(4) Hydrogen chloride is generated by the reaction of a tungsten compound and a cocatalyst, the 2nd claim and the method of depending in any one of said (1) - (3).

[REPRESENTATIVES]

Ezaki Mitsuyoshi

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.